

УДК 541.13+11: 541.136/136.88: 544.653.3

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КАТОДА ИЗ $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ В РАСПЛАВЕ $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$. Часть 2. Механизмы реакции и каталитическая активность оксидного электрода

С. И. Вечерский ✉, **М. А. Конопелько**, **Н. Н. Баталов**

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20*

✉ E-mail: vechershir@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 21.11.13 г.

Предложены механизмы реакции электровосстановления кислорода на оксидном электроде, учитывающие его кислородную нестехиометрию. Найдено, что в интервале 870–1020 К доминирует механизм реакции с участием супероксидных ионов, тогда как при $T < 870$ К, по-видимому, реализуются механизмы реакции с участием растворённого в расплаве молекулярного кислорода.

Ключевые слова: MCFC, карбонатный расплав, кислородный электрод, каталитическая активность, перовскитоподобный оксид, механизмы реакции.

**CATALYTIC ACTIVITY OF $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ CATHODE IN $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ MELT.
Part II. The reaction mechanisms and catalytic activity of the oxide electrode**

S. I. Vecherskii ✉, **M. A. Konopel'ko**, **N. N. Batalov**

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, UB of RAS,
Russia, 620990, Akademicheskaya st., 20, Yekaterinburg*

✉ E-mail: vechershir@ihte.uran.ru

Received 21.11.13

The oxygen reduction mechanisms on an oxide electrode are proposed. It was found, that in the temperature range 870–1020 K mechanism involving superoxide ions dominates, whereas in $T < 870$ K region the reaction mechanisms involving molecular oxygen apparently take place.

Key words: MCFC, carbonate melt, oxygen electrode, perovskite, catalytic activity, reaction mechanism.

Продолжение (см. 2014, № 1. С. 11-18).

ВВЕДЕНИЕ

Исследование кинетики реакции электровосстановления O_2 , которая происходит на погружённом в литийсодержащий электролит кислородном электроде (катоде), и определение каталитической активности электродного материала являются важной составной частью комплексных исследований, которые необходимо провести, чтобы оценить возможность применения того или иного материала для изготовления катода карбонатного топливного элемента (MCFC) [1–7]. В первой части этой работы [8] приведены экспериментальные результаты исследования кулоностатическим методом кинетики реакции электровосстановления O_2 в эвтектическом расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ на плотном электроде, приготовленном на основе перовскитоподобного оксида $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$. Мы показали, что особенности поведения кулоностатического отклика на оксидном электроде, по-видимому, связаны с наложением процессов разряда-ионизации и последующей

гетерогенной химической реакции [9]. Это приводит к тому, что в большинстве случаев приведённые в [8] экспериментальные результаты отличаются от тех результатов, которые были получены в аналогичных условиях при исследовании кинетики электровосстановления O_2 на электроде из Au [10].

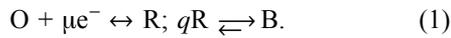
Среди перечисленных отличий наиболее показательным является тот факт, что в области повышенных парциальных давлений кислорода ($P_{\text{O}_2} \geq 0.3$ атм) кажущийся порядок реакции по кислороду $\sigma = 0$. Этот результат нельзя объяснить на основе рассмотрения известных из литературных источников механизмов реакции, предложенных для электрода из Au [11]. Для объяснения найденных закономерностей необходимо рассмотреть другие механизмы реакции, которые бы учитывали влияние замедленной гетерогенной химической реакции как одной из стадий полной реакции электровосстановления O_2 .

Во второй части данной статьи мы рассмотрели возможные пути протекания реакции электровосстановления кислорода, которая происходит на поверхности плотного, полностью погружённого в насыщенный смесью катодных газов (O_2 и CO_2)

эвтектический расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ электрода из $\text{La}(\text{Li}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-d}$. Цель работы заключалась в том, чтобы указать возможные механизмы реакции, которые реализуются в температурном интервале 810–1020 К, и оценить каталитическую активность оксидного электрода, в частности, при рабочей температуре МСFC $T = 923$ К.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В [9] приведена упрощённая схема, по которой возможно протекание реакции, включающей в себя электрохимическую стадию и последующую гетерогенную химическую реакцию:

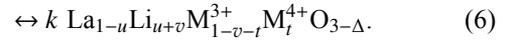
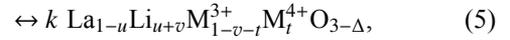
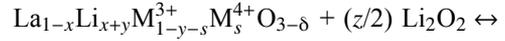
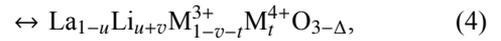
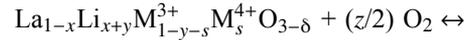
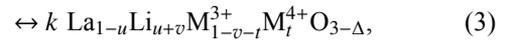
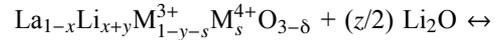
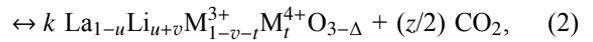
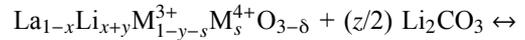


Здесь O – окисленное вещество, μ – число переносимых электронов, R – восстановленное на промежуточной стадии вещество, q – порядок гетерогенной химической реакции, B – образовавшееся в результате прохождения гетерогенной химической реакции вещество.

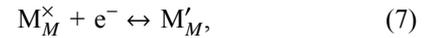
В основе предложенных в данном параграфе механизмов лежит гипотеза пути протекания реакции электровосстановления O_2 на оксидном электроде, в основном такие же, какие были предложены для электрода из Au [11]. Отличие состоит, во-первых, в том, что электроактивные частицы адсорбируются на поверхности оксида, и обе стадии (электрохимическая и химическая) указанной многостадийной реакции протекают в его тонком поверхностном слое. В результате, с одной стороны, становится возможным протекание в одну стадию многоэлектронных электрохимических процессов [9], и эта стадия оказывается замедленной. С другой стороны, происходящая на поверхности электрода последующая химическая реакция также может оказаться замедленной и оказывать влияние на скорость полной электродной реакции. Второе отличие связано с самой природой электрохимической и последующей химической реакций, которые возможны только на поверхности оксида, но не на поверхности металлического электрода.

Прежде чем предложить вероятные механизмы реакции, мы записали ряд уравнений, каждое из которых описывает взаимодействие электродного материала с одним из компонентов расплава. При этом мы основывались на результатах предыдущих исследований [12] и полагали, во-первых, что после установления термодинамического равновесия с расплавом количественный состав исходной перовскитоподобной фазы $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ изменяется и может быть описан формулой $(\text{La}_{1-x}\text{Li}_x)(\text{Li}_y\text{M}_{1-y})\text{O}_{3-\delta}$,

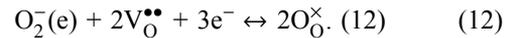
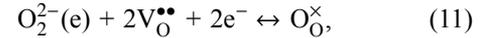
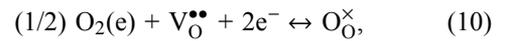
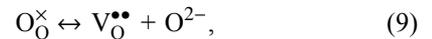
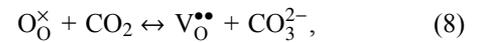
где $\text{M} = (\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8})$. Во-вторых, из литературных источников известно, что в температурном интервале 761 – 1000 К насыщенный смесью газов CO_2 и O_2 расплав $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, помимо карбонатных ионов CO_3^{2-} , содержит оксидные (O^{2-}), пероксидные (O_2^{2-}) и супероксидные (O_2^-) ионы, а также растворённые в нем молекулярный кислород (O_2) и углекислый газ (CO_2) [10, 13]. Их концентрация зависит от температуры и соотношения CO_2 и O_2 в газовой смеси. Таким образом с учётом степени окисления ионов Fe и Co этот ряд уравнений имеет следующий вид:



Параметры k , u , t , v , s и Δ в уравнениях (2) – (6) выражаются через параметры x , y , z и δ . Эти уравнения могут быть записаны в терминах кристаллохимии. Учитывая, что



и уничтожая равные слагаемые в левой и правой части уравнений (2) – (6), соответственно получим следующий ряд уравнений:



Здесь $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии в оксиде.

Полученный ряд уравнений позволяет указать возможные механизмы многостадийной реакции, по которой происходит электровосстановление различных форм кислорода на оксидном электроде (табл. 1). Чтобы отличить их от уже рассматривавшихся в литературе механизмов [11], мы добавили в их название приставку «гетеро» (от греческого слова «гетер» – разный, другой [14]) и ввели соответствующие обозначения (см. табл. 1).

Таблица 1

Механизмы реакции электровосстановления O_2 на электроде из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$

| № | Механизмы реакций | μ | $\sigma_{\text{теор}}^*$ | $\tau_{\text{теор}}^{**}$ |
|-----|---|-------|--------------------------|---------------------------|
| I | Гетеродиссоциативный (HD) 1. $\text{O}_2(e) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{ads})$, 2. $\text{O}_2(\text{ads}) \leftrightarrow 2\text{O}(\text{ads})$, 3**. $\text{O}(\text{ads}) + \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 2e^- \leftrightarrow \text{O}_{\text{O}}^{\times}$, 4. $\text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{CO}_2(\text{ads}) \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(\text{ads})$, 5. $\text{CO}_3^{2-}(\text{ads}) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$. | 2 | 0.25 | -0.5 |
| II | Гетеромолекулярный (HM) 1. $\text{O}_2(e) \leftrightarrow \text{O}_2(\text{ads})$, 2**. $\text{O}_2(\text{ads}) + 2\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 4e^- \leftrightarrow 2\text{O}_{\text{O}}^{\times}$, 3. $\text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{CO}_2(\text{ads}) \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(\text{ads})$, 4. $\text{CO}_3^{2-}(\text{ads}) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$. | 4 | 0 | -1 |
| III | Гетеропероксидный (HP) 1. $\text{O}_2(e) + 2\text{CO}_3^{2-}(e) \leftrightarrow 2\text{O}_2^{2-}(e) + 2\text{CO}_2(e)$, 2. $\text{O}_2^{2-}(e) \leftrightarrow \text{O}_2^{2-}(\text{ads})$, 3**. $\text{O}_2^{2-}(\text{ads}) + 2\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 2e^- \leftrightarrow 2\text{O}_{\text{O}}^{\times}$, 4. $\text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{CO}_2(\text{ads}) \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(\text{ads})$, 5. $\text{CO}_3^{2-}(\text{ads}) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$. | 2 | 0 | -1 |
| IV | Гетеросупероксидный (HS) 1. $3\text{O}_2(e) + 2\text{CO}_3^{2-}(e) \leftrightarrow 4\text{O}_2^-(e) + 2\text{CO}_2(e)$, 2. $\text{O}_2^-(e) \leftrightarrow \text{O}_2^-(\text{ads})$, 3**. $\text{O}_2^-(\text{ads}) + 2\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 3e^- \leftrightarrow 2\text{O}_{\text{O}}^{\times}$, 4. $\text{O}_{\text{O}}^{\times} + \text{CO}_2(\text{ads}) \leftrightarrow \text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + \text{CO}_3^{2-}(\text{ads})$, 5. $\text{CO}_3^{2-}(\text{ads}) \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}(e)$. | 3 | 0 | -1 |

Примечание. * – порядки реакции рассчитаны при $\alpha = 0.5$ и $n = 4$; ** – замедленная электрохимическая стадия.

Во всех случаях на предварительной стадии происходит растворение газообразных $\text{O}_2(\text{g})$ и $\text{CO}_2(\text{g})$ в объёме расплава (электролита). При этом образуются соответственно молекулы $\text{O}_2(e)$ и $\text{CO}_2(e)$. На первой стадии реакции I (HD) молекулы растворившегося в расплаве кислорода $\text{O}_2(e)$ адсорбируются на поверхности оксидного электрода. На второй стадии происходит диссоциация адсорбированной на поверхности электрода молекулы кислорода $\text{O}_2(\text{ads})$. Третья стадия – это реакция катодного восстановления кислорода на поверхности электрода и встраивание иона кислорода в кристаллическую решётку оксида. Предпоследняя стадия – это стадия образования карбонатных ионов. По-видимому, именно эта реакция является той замедленной гетерогенной химической реакцией, которая осложняет процесс электровосстановления кислорода на оксидном электроде. Так как она происходит непосредственно на поверхности электрода, мы полагаем, что образовавшиеся на этой стадии ионы CO_3^{2-} первоначально адсорбируются поверхностью и лишь затем (на последней стадии) переходят в расплав. Однако процессы адсорбции и десорбции всех участвующих в многостадийной реакции молекул и ионов являются быстрыми, по сравнению с про-

цессами разряда-ионизации и гетерогенной химической реакции, так что не оказывают заметного влияния на скорость протекания полной реакции.

В табл. 1 также приведены другие механизмы реакции, в которых участвуют молекулярный кислород (реакция II – HM), пероксидные (реакция III – HP) и супероксидные (реакция IV – HS) ионы. Кроме того, в ней указаны теоретические значения кажущихся порядков реакции по O_2 ($\sigma_{\text{теор}}$) и по CO_2 ($\tau_{\text{теор}}$), рассчитанные для случая, когда данная стадия является единственной замедленной стадией. Их вычисляли по формуле [15]

$$P_{k,j} = p_{k,j} - \alpha^* \frac{\nu_j}{n}. \quad (13)$$

Здесь $j = \text{O}_2$ или CO_2 , $P_{k,\text{O}_2} \equiv \sigma_{\text{теор}}$ и $P_{k,\text{CO}_2} \equiv \tau_{\text{теор}}$ – кажущиеся порядки реакции соответственно по O_2 и CO_2 ; $p_{k,j}$ – истинный порядок реакции по компоненту j ; ν_j и n – соответственно стехиометрический коэффициент вещества j и число электронов, переносимых в суммарной электродной реакции (при электровосстановлении различных форм кислорода $n = 4$, $\nu_{\text{O}_2} = 1$, $\nu_{\text{CO}_2} = 2$ [16]), α^* – кажущийся коэффициент переноса:

$$\alpha^* = \frac{m}{\nu} + \mu\alpha, \quad (14)$$

где m – число предшествующих замедленной стадии быстрых электрохимических стадий, ν – стехиометрическое число, μ – число переносимых в замедленной стадии электронов, $\alpha = 0.5$ – истинный коэффициент переноса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 указаны 4 возможных механизма реакции. Но результаты выполненного нами ранее методом термодинамического моделирования расчёта концентрации основных компонентов расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ и константы Варбурга W показали, что в таких же экспериментальных условиях, которые были реализованы в данной работе (температура, парциальное давление газов в насыщающей расплав смеси), основными электроактивными частицами являются супероксидные ионы O_2^- и растворённый в расплаве O_2 [10]. Именно они дают основной вклад в константу Варбурга. Концентрация пероксидных ионов O_2^{2-} на два порядка ниже концентрации O_2^- и O_2 , и поэтому они играют малозаметную роль в электрохимических процессах. Таким образом, HP механизм (см. табл. 1) можно исключить из рассмотрения.

Из оставшихся трёх механизмов реакции только в случае реализации HM и HS механизмов

кажущиеся порядки реакции по O_2 равны нулю. Это возможно, если замедленной стадией является многоэлектронная электрохимическая реакция. Однако термодинамические расчёты константы Варбурга показали, что в случае насыщения расплава $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ смесью катодных газов, в которой $P_{CO_2} = 0.1$ атм, а P_{O_2} изменяется от 0.3 до 0.9 атм, при $T = 923$ К вклад супероксидных ионов в W больше, чем вклад молекул растворённого в расплаве O_2 . Поэтому в указанных условиях должен преобладать супероксидный механизм электровосстановления кислорода. Действительно, найденный по зависимости сопротивления стадии разряда-ионизации θ от i и P_{O_2} на электроде из Au кажущийся порядок реакции по кислороду $\sigma = 0.6$ оказался близок к теоретическому значению $\sigma_{теор} = 0.625$, которое соответствует известному супероксидному механизму [11]. Мы полагаем, что в указанных экспериментальных условиях, как и в случае электрода из Au, преобладает супероксидный механизм. Однако реакция протекает по предложенный в данной работе схеме (HS механизм реакции). При этом замедляет реакцию в основном многоэлектронная электрохимическая стадия. Но последующая гетерогенная химическая реакция рекомбинации O_O^{\times} и адсорбированных поверхностью электрода молекул CO_2 (см. табл. 1) также влияет на скорость реакции в целом.

С другой стороны, найденный из кулоностатических измерений, проведённых при $T = 923$ К, низком парциальном давлении кислорода $P_{O_2} = 0.1$ атм и высоких парциальных давлениях углекислого газа $P_{CO_2} \geq 0.3$ атм, кажущийся порядок электродной реакции по углекислому газу $\tau = 0$ [8]. Такой же результат мы получили в случае электрода из Au [10]. Исходя из формальных соотношений, ни один из известных механизмов реакции (как предложенных ранее [11], так и рассмотренных в данной работе – см. табл. 1) не может объяснить этот факт, так как согласно расчётам в замедленной стадии получаются отличные от нуля отрицательные порядки реакции по CO_2 . Между тем известно, что в интервале 800–1000 К растворимость CO_2 в эвтектическом расплаве $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ в 10–100 раз превышает растворимость O_2 [17]. По-видимому, независимость кинетических параметров от парциального давления углекислого газа связана с чрезвычайно высокой концентрацией CO_2 в указанном расплаве [1].

В работе [10] расчётным путём было найдено, что в случае насыщения расплава $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ смесью катодных газов, в которой отношение $P_{CO_2}/P_{O_2} = 2/1$, а общее давление газов $P = 1$ атм, в области низких температур ($T < 900$ К) величина константы Варбурга определяется диф-

фузией O_2 , так как концентрация ионов O_2^- на несколько порядков меньше. При более высоких температурах концентрация ионов O_2^- становится сравнимой с концентрацией растворённого в расплаве O_2 . Соответственно возрастает вклад ионов O_2^- в константу Варбурга. При $T > 980$ К он становится доминирующим [10]. Таким образом, согласно расчётам, при высоких температурах преобладает супероксидный механизм реакции. Это утверждение было экспериментально подтверждено кулоностатическими измерениями на электроде из Au. Поскольку в интервале 900–1000 К температурная зависимость сопротивления стадии разряда-ионизации θ не имела изломов, указывающих на изменение механизма реакции, авторы [10] предположили, что супероксидный механизм преобладает не только при самых высоких температурах, но и во всём интервале 900–1000 К. По-видимому, это связано с более высокой скоростью реакции, в которой участвуют ионы O_2^- , по сравнению со скоростью реакции, в которой участвуют молекулы O_2 .

Мы полагаем, что найденные нами ранее при исследовании кинетики реакций на электроде из Au закономерности [10] с учётом специфики электродных реакций (см. табл. 1) справедливы и в случае оксидного электрода. А именно при повышенных температурах ($T > 870$ К) в области парциальных давлений углекислого газа $P_{CO_2} \geq 0.1$ атм и высоких парциальных давлений кислорода $P_{O_2} \geq 0.3$ атм реакция электровосстановления кислорода в основном протекает по предложенному в данной работе HS механизму (см. табл. 1), в котором лимитирующей является электрохимическая стадия. В области температур ниже 870 К, по-видимому, доминируют реакции, которые протекают по НМ или НД механизмам (см. табл. 1). Излом, который наблюдали при исследовании температурных зависимостей обратных сопротивлений стадии разряда-ионизации θ_3^{-1} и сопротивления гетерогенной реакции R_3^{-1} , а также зависимостей ёмкости двойного слоя C_{dl} и ёмкости гетерогенной реакции C_3 [8] связан с изменением доминирующего механизма реакции.

При условии, что в области повышенных температур ($T > 870$ К) реализуется HS механизм (см. табл. 1), приведённые на рис. 3–5 в первой части данной работы [8] результаты позволяют вычислить плотность тока обмена i_0 , константу последующей гетерогенной химической реакции $k^{-1} = R_3C_3$, рассчитать поверхностную концентрацию Γ_R восстановленного вещества:

$$\Gamma_R = \frac{RT}{\mu^2 F^2 R_3 k}, \quad (15)$$

где μ – число переносимых в предшествующей замедленной стадии электронов, и оценить обменную скорость $v_0 = \Gamma_R/kq$ (q – порядок гетерогенной реакции) [9].

Расчёты показывают, что при повышении парциального давления O_2 от 0.3 до 0.9 атм (при $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ атм) значения плотности тока обмена i_0 , измеренные на оксидном электроде, практически остаются постоянными (табл. 2). Её среднее значение составляет (19.8 ± 0.3) mA/cm^2 . В отличие от них значения i_0 на электроде из Au (которые были вычислены на основе данных, приведённых в работе [10]) возрастают приблизительно в 2 раза, однако остаются меньше, чем на оксидном электроде на 10–50% (см. табл. 2). Увеличение парциального давления CO_2 (при $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм) слабо сказывается на величине плотности тока, рассчитанной как для оксидного, так и золотого электродов (см. табл. 2). Её средние значения соответственно составляют 19.4 ± 0.2 mA/cm^2 и 12.7 ± 0.3 mA/cm^2 .

Таблица 2

Зависимости параметров электродной реакции от парциального давления O_2 и CO_2 при постоянном давлении сопутствующего газа и $T = 923$ К*

| $P_{\text{O}_2}, P_{\text{CO}_2}$, атм. | $\Gamma_R \cdot 10^{11}$, моль/ cm^2 | $v_0 \cdot 10^7$, моль/ $\text{cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$ | i_0 , mA/cm^2 | $i_0(\text{Au})$, mA/cm^2 |
|--|--|--|---------------------------------|--|
| $P_{\text{CO}_2} = 0.1$ атм | | | | |
| 0.3 | 1.61 | 1.85** | 19.7 | 9.2*** |
| 0.5 | 1.70 | 1.88 | 19.7 | 12.9 |
| 0.7 | 1.34 | 1.88 | 20.2 | 15.8 |
| 0.9 | 1.38 | 1.72 | 19.7 | 17.6 |
| $P_{\text{O}_2} = 0.1$ атм | | | | |
| 0.3 | 1.76 | 1.96 | 19.5 | 12.4 |
| 0.5 | 1.71 | 2.13 | 19.5 | 13.0 |
| 0.7 | 1.36 | 1.66 | 19.1 | 12.8 |
| 0.9 | 1.74 | 2.14 | 19.3 | – |
| $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{O}_2} = 2/1$ | | | | |
| – | 1.26 | 1.61 | 17.3 | 13.5 |

Примечание. * – параметры рассчитаны для HS механизма реакции; ** – значения Γ_R и v_0 рассчитаны при $q = 1$; *** – значения i_0 для электрода из Au рассчитаны для супероксидного механизма реакции на основе данных, приведённых в [10].

Таким образом, в изученном интервале парциальных давлений CO_2 плотность тока обмена на оксидном электроде примерно на 30% выше, чем на электроде из Au. Такой же вывод можно сделать в случае насыщения расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ смесью катодных газов CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1 (при общем давлении газов $P = 1$ атм). Значения i_0 соответственно составляют 17.7 и 13.8 mA/cm^2 при $T = 923$ К.

С повышением температуры в интервале 870–1020 К i_0 на оксидном электроде экспоненциально возрастает (рис. 1). Энергия активации равна 43 ± 1 кДж/моль. Значения поверхностной концентрации Γ_R и обменной скорости гетерогенной химической реакции v_0 (для $q = 1$) также увеличиваются (рис. 2). Энергии активации составляют (93 ± 9) кДж/моль в случае Γ_R и (81 ± 5) кДж/моль для v_0 .

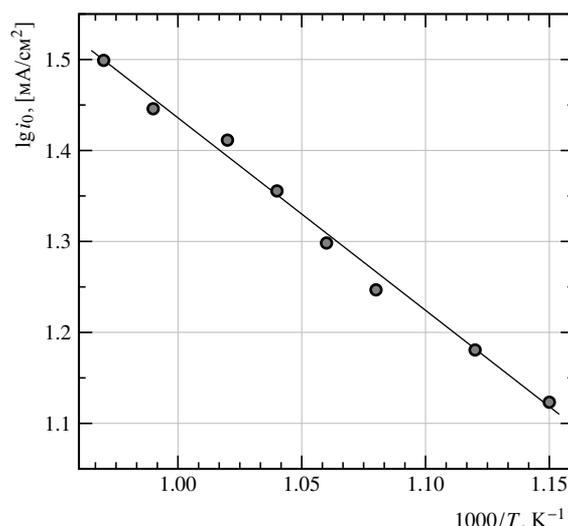


Рис. 1. Температурная зависимость плотности тока обмена для электрода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, насыщенном смесью катодных газов CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1, в случае реализации гетеросупероксидного (HS) механизма реакции ($\mu = 3$)

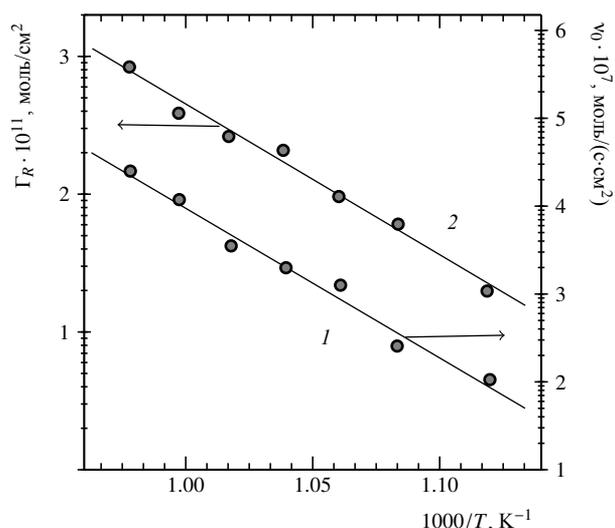


Рис. 2. Температурные зависимости поверхностной концентрации восстановленного вещества Γ_R (1) и обменной скорости v_0 (2) гетерогенной химической реакции (порядок реакции $q = 1$) для электрода из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ в расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$, насыщенном смесью катодных газов CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1, при общем давлении газов $P = 1$ атм

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кинетики электровосстановления кислорода в эвтектическом расплаве $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ на плотном электроде из $\text{LaLi}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ показало, что механизмы реакции отличаются от тех, которые были известны для электрода из Au. По-видимому, электрод адсорбирует содержащиеся в расплаве электроактивные частицы (O_2^{2-} , O_2^- , O_2) и CO_2 , так что все стадии указанной многостадийной реакции протекают в его тонком поверхностном слое. В результате, с одной стороны, становится возможным протекание в одну стадию многоэлектронных электрохимических процессов, с другой стороны, эти процессы осложнены наличием гетерогенной химической реакции взаимодействия содержащихся в материале катода ионов O_O^\times с адсорбированными поверхностью оксида молекулами CO_2 . Предложенные в данной работе механизмы реакции позволяют объяснить наблюдавшиеся в ходе эксперимента закономерности и оценить каталитическую активность оксидного электрода.

При рабочей температуре МСFC $T = 923$ К в области парциальных давлений углекислого газа $P_{\text{CO}_2} \geq 0.1$ атм и высоких парциальных давлений кислорода $P_{\text{O}_2} \geq 0.3$ атм реакция электровосстановления кислорода в основном протекает по гетеросупероксидному (HS) механизму, в котором лимитирующей является электрохимическая стадия. Но последующая гетерогенная химическая реакция рекомбинации O_O^\times и адсорбированных поверхностью электрода молекул CO_2 также влияет на скорость ре-

акции в целом. Плотность тока обмена i_0 не зависит от P_{O_2} и составляет (19.8 ± 0.3) мА/см².

В области высоких парциальных давлений CO_2 ($P_{\text{CO}_2} \geq 0.3$ атм) и низких парциальных давлений O_2 ($P_{\text{O}_2} \leq 0.1$ атм) восстановление кислорода, по-видимому, также происходит по HS механизму. Однако независимость кинетических параметров от парциального давления углекислого газа связана с чрезвычайно высокой концентрацией CO_2 в расплаве, которая на 1–2 порядка (в зависимости от температуры) превышает концентрацию кислорода. Плотность тока обмена i_0 не зависит от P_{CO_2} и достигает (19.4 ± 0.2) мА/см².

В случае насыщения расплава $(\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38})_2\text{CO}_3$ смесью CO_2 и O_2 , взятых в мольном отношении 2/1, при повышенных температурах ($T > 870$ К) реакция электровосстановления O_2 в основном протекает по предложенному в данной работе HS механизму, в котором лимитирующей является электрохимическая стадия. При $T = 923$ К плотность тока обмена $i_0 = 17.7$ мА/см². В области температур ниже 870 К, по-видимому, доминируют реакции, которые протекают по гетеромолекулярному или гетеродиссоциативному механизмам. Излом на температурных зависимостях обратных сопротивлений стадии разряда-ионизации θ_3^{-1} и гетерогенной реакции R_3^{-1} , а также ёмкости двойного слоя C_{dl} и ёмкости гетерогенной реакции C_3 связан с изменением доминирующего механизма реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН (проект 12-П-3-1011 № 01201267817).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D. // J. Electroanal. Chem. 1997. Vol. 432. P. 121–128.
2. Baumgartner C. E. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, № 8. P. 1850–1851.
3. Baumgartner C. E., Arendt R. H., Iacovangelo C. D., Karas B. R. // J. Electrochem. Soc. 1984. Vol. 131, № 10. P. 2217–2221.
4. Noort M. A., Put P. J. J. M., Schoonman J. // High Temp. – High Press. 1988. Vol. 20, № 2. P. 197–201.
5. Бычин В. П., Конопелько М. А., Молчанова Н. Г. // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 12. С. 1423–1426.
6. Баталов Н. Н., Вечерский С. И., Звездкин М. А., Конопелько М. А., Сказкин А. Н. // Топливные элементы и энергоустановки на их основе: сб. тез. докл. Обнинск: Изд-во ГНЦ РФ – Физико-энергетический институт им. акад. А. И. Лейпунского, 2000. С. 74–77.
7. Вечерский С. И., Табатчикова С. Н., Антонов Б. Д., Бирюков В. А. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 12. С. 1486–1490.
8. Вечерский С. И., Конопелько М. А., Баталов Н. Н. // Электрохим. энергетика. 2014. Т. 14, № 1. С. 12–19.
9. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высш. шк., 1983.
10. Вечерский С. И., Конопелько М. А., Баталов Н. Н. // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 3. С. 120–127.
11. Prins-Jansen J. A., Hemmes K., Wit J. H. W. de // Electrochim. Acta. 1997. Vol. 42, № 23–24. P. 3585–3600.
12. Вечерский С. И., Табатчикова С. Н., Антонов Б. Д., Бирюков В. А., Молчанова Н. Г. // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 4. С. 161–169.
13. Терентьев Д. И. Термодинамическое моделирование в многокомпонентных расплавленных солевых системах на основе карбонатов щелочных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2001. 24 с.
14. Словарь иностранных слов / под ред. И. В. Лехина и Ф. Н. Петрова. М.: Гос. изд-во иностр. и нац. словарей, 1949.
15. Ротинян А. Л., Тихонов К. И., Шошина И. А. Теоретическая электрохимия / под ред. А. Л. Ротиняна. Л.: Химия, Ленингр. отд-ние, 1981.
16. Reeve R. W., Tseung A. C. C. // J. Electroanal. Chem. 1996. Vol. 403. P. 69–83.
17. Wilemski G. // J. Electrochem. Soc. 1983. Vol. 130, № 1. P. 117–121.

REFERENCES

1. Fontes E., Lagergren C., Simonsson D., *J. Electroanal. Chem.*, 1997, vol. 432, pp. 121–128.
2. Baumgartner C. E., *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 8, pp. 1850–1851.
3. Baumgartner C. E., Arendt R. H., Iacovangelo C. D., Karas B. R., *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 10, pp. 2217–2221.
4. M. A. Noort, Put P. J. J. M., Schoonman J., *High Temp. – High Press.*, 1988, vol. 20, no. 2, pp. 197–201.
5. Bychin V. P., Konopel'ko M. A., Molchanova N. G. // *Russian J. Electrochem.*, 1997, vol. 33, no. 12, pp. 1320–1323.
6. Batalov N. N., Vecherskii S. I., Zvezdkin M. A., Konopel'ko M. A., Skazkin A. N., *Toplivnye jelementy i jenergoustanovki na ih osnove: Sb. tez. dokl. Obninsk: Izd-vo GNC RF – Fiziko-jenergeticheskij institut im. akad. A. I. Lejpunskogo*, 2000, s. 74–77.
7. Vecherskii S. I., Tabatchikova S. N., Antonov B. D., Biryukov V. A., *Inorganic Materials.*, 2011, vol. 47, no. 12, pp. 1356–1360.
8. Vecherskii S. I., Konopel'ko M. A., Batalov N. N. // *Jelektrohimicheskaja jenergetika*. 2014. T. 14. № 1. pp. 11–18 (in Russian).
9. Damaskin B.B., Petrij O.A. *Vvedenie v jelektrohimicheskiju kinetiku*. M., Vyssh. shkola, 1983, 400 p.
10. Vecherskii S. I., Konopel'ko M. A., Batalov N. N. // *Jelektrohimicheskaja jenergetika*. 2011, T. 11, no. 3, pp. 120–127 (in Russian).
11. Prins-Jansen J. A., Hemmes K., de Wit J.H. W. *Electrochimica Acta.*, 1997, vol. 42, no. 23–24, pp. 3585–3600.
12. Vecherskii S. I., Tabatchikova S. N., Antonov B. D., Biryukov V. A., Molchanova N. G. *Jelektrohimicheskaja jenergetika*, 2010, T. 10, no. 4, pp. 161–169.
13. Terent'ev D.I. *Termodinamicheskoe modelirovanie v mnogo-komponentnyh rasplavlennyh solevykh sistemah na osnove karbonatov shhelochnyh metallov, avtoref. dis. ... kand. him. nauk*. Ekaterinburg, 2001, 24 p.
14. *Slovar inostrannyh slov* / pod. red. I. V. Lehina i F. N. Petrova, M.: Gosud. izd-vo inostrannyh i nacional'nyh slovaroj, 1949, 888 p.
15. Rotinjan A. L., Tihonov K. I., Shoshina I. A. *Teoreticheskaja jelektrohimiya*, Pod red. A.L. Rotinjana.-L.: Himija, 1981, 424 p.
16. Reeve R. W., Tseung A.C.C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1996, vol. 403, pp. 69–83.
17. Wilemski G., *J. Electrochem. Soc.* 1983, vol. 130, no. 1, pp. 117–12

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Вечерский Сергей Иванович – канд. физ-мат. наук, науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–32–75, e-mail: vecherskii@ihite.uran.ru.

Конопелько Максим Алексеевич – мл. науч. сотрудник, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 362–32–75, e-mail: konopelko@ihite.uran.ru.

Баталов Николай Николаевич – канд. хим. наук, заведующий лабораторией, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург. Служебный телефон: (343) 374–50–44, e-mail: batalov@ihim.uran.ru.